

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 000 588 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.05.2000 Patentblatt 2000/20

(51) Int Cl.7: **A61C 13/083, A61K 6/02**

(21) Anmeldenummer: **99121654.0**

(22) Anmeldetag: **02.11.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **13.11.1998 DE 19852516**

(71) Anmelder:
• **Degussa-Hüls Aktiengesellschaft**
60287 Frankfurt am Main (DE)
• **DUCERA Dental GmbH u.Co.KG**
61191 Rosbach v.d.H. (DE)

(72) Erfinder:
• **Steidl, Jürgen**
61206 Wöllstadt (DE)
• **Assmann, Steffen**
61230 Bad Nauheim (DE)

(74) Vertreter: **Hirsch, Hans-Ludwig, Dr.**
Degussa-Hüls Aktiengesellschaft
Patente und Marken Wolfgang
Postfach 13 45
63403 Hanau (DE)

(54) Keramische Dentalrestauration

(57) Die Erfindung betrifft eine keramische Dentalrestauration auf Basis einer leucithaltigen Glaskeramik, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Glaskeramik als Komponenten

40 - 95	Gew.-%	SiO ₂
5 - 25	Gew.-%	Al ₂ O ₃
5 - 25	Gew.-%	K ₂ O
0 - 25	Gew.-%	Na ₂ O
0 - 20	Gew.-%	CaO
0 - 8	Gew.-%	B ₂ O ₃
0 - 0,5	Gew.-%	P ₂ O ₅
0 - 3	Gew.-%	F

enthält, daß sie als einzige Kristallphase Leucit in einem Gesamtanteil von 20 bis 45 Gew.-% enthält, wobei mindestens 80% der theoretisch erzeugbaren Leucitmenge vorliegen, und daß sie einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ von $12,5 \cdot 10^{-6}$ bis $15,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aufweist. Diese Glaskeramik ist insbesondere zur Verarbeitung als Preßkeramik geeignet und läßt sich vorteilhaft mit Dentalkeramik, die einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ von $13,5 \cdot 10^{-6}$ bis $17,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aufweist, verblenden.

EP 1 000 588 A2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine keramische Dentalrestauration auf Basis einer leucithaltigen Glaskeramik, die insbesondere dadurch erhalten werden kann, daß man ein erfindungsgemäßes dentalkeramisches Material im viskosen Zustand in eine der Dentalrestauration entsprechende Form verpreßt.

[0002] Dentalrestaurationen wie künstliche Zähne, Kronen, Teilkronen, Brücken, Inlays, Onlays, Facetten, Stumpfau-bauten, Zahnwurzelkonstruktionen etc. werden überwiegend aus Metalllegierungen, insbesondere auf Edelmetallbasis, gefertigt. Meist werden diese aus ästhetischen Gründen mit Keramik verblendet, um der Restauration, insbesondere im sichtbaren Bereich, ein dem natürlichen Zahn möglichst entsprechendes Aussehen zu geben.

[0003] Verblendkeramiken müssen in Schmelzpunkt und Wärmeausdehnungskoeffizient (WAK) sehr sorgfältig auf den Werkstoff des Grundgerüsts abgestimmt sein. Bei metallkeramischen Systemen wird üblicherweise der WAK der Keramik so gewählt, daß dieser geringfügig unter dem des metallischen Grundwerkstoffes liegt. Hierbei werden Zugspannungen in der Verblendkeramik verhindert und stattdessen Druckspannungen induziert, so daß beim Aufbrennen und Abkühlen sowie bei späteren Belastungen durch Temperaturwechsel das Auftreten von Sprüngen vermieden wird. Verblendkeramiken, die auf die seit geraumen Jahren aufgrund besserer Verträglichkeit dominierenden hochgoldhaltigen Dentallegierungen abgestimmt sind, besitzen typischerweise einen linearen WAK $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ von etwa $12,5 \cdot 10^{-6}$ bis etwa $16,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Derartige keramische Werkstoffe sind beispielsweise in EP 0 478 937 beschrieben. Eine in der Praxis häufig eingesetzte Verblendkeramik dieser Kategorie weist einen WAK $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ von $15,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf.

[0004] Als Alternative zu metallkeramischen Dentalrestaurationen werden vermehrt vollkeramische Systeme eingesetzt. Als Basiswerkstoffe werden hierbei überwiegend Glaskeramiken verwendet. Als Glaskeramiken werden Materialien bezeichnet, bei denen in einer Glasphase mindestens eine Kristallphase verteilt vorliegt. Glaskeramik kann erhalten werden, in dem man ein amorphes Ausgangsglas einem gesteuerten partiellen Kristallisationsprozess unterwirft.

[0005] In beispielsweise US-A-4,798,536 werden vollkeramische Dentalrestaurationen aus Glaskeramik auf Feldspat-Basis beschrieben, wobei diese mindestens 45 Gew.-% Leucit als Kristallphase enthält. Hierbei wird das Dentalprodukt in Schlickertechnik geformt und dann gesintert.

[0006] Als besonders vorteilhaft für die Herstellung von vollkeramischen Dentalrestaurationen hat sich eine Technik erwiesen, bei der ein geeignetes dentalkeramisches Material unter Einwirkung von hoher Temperatur und unter Druck in den viskosen Zustand überführt und in eine der Dentalrestauration entsprechende Form verpreßt wird. Ein derartiges Material sowie das daraus hergestellte Dentalprodukt wird in der Dentaltechnik häufig auch als Preßkeramik bezeichnet. In EP 0 231 773 A1 wird diese Technik und ein hierfür geeigneter Preßofen beschrieben.

[0007] In DE 44 23 793 C1 wird eine als Preßkeramik verarbeitbare Dental-Glaskeramik beschrieben, die Leucit und mindestens eine weitere Kristallphase enthält.

[0008] In DE 44 23 794 C1 wird eine auch als Preßkeramik verarbeitbare Dental-Glaskeramik beschrieben, die als Kristallphase ZrO_2 und mindestens eine weitere Kristallphase enthält.

[0009] In DE 196 47 793 A1 wird eine als Preßkeramik verarbeitbare Dental-Glaskeramik beschrieben, die Lithiumdisilikat als Hauptkristallphase enthält.

[0010] Die bekannten und praktisch als Preßkeramik eingesetzten Glaskeramiken auf Leucitbasis weisen einen WAK $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ auf, der im Regelfall im Bereich von etwa $14 \cdot 10^{-6}$ bis etwa $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ liegt, und sollten daher mit den üblichen Verblendkeramiken mit niedriger liegendem WAK kombinierbar sein.

[0011] In der Praxis hat sich jedoch gezeigt, daß die Herstellung von vollkeramischen Dentalrestaurationen durch Kombination dieser bekannten Glaskeramiken als Gerüstwerkstoff mit den bei metallkeramischen Systemen verwendeten Verblendkeramiken trotz der gleichgearteten Abstimmung der Wärmeausdehnungskoeffizienten zu Problemen führt. So wird bei Verblendarbeiten eine hohe Ausschußrate durch Reißbildung beobachtet. Temperaturwechselbelastungen führen in nichtakzeptablem Maße zu weiterer Reißbildung und Versagen durch Bruch. Weiterhin wird bei den in der Praxis meist erforderlichen Mehrfachbränden ein Driften des WAK der Glaskeramikgrundkörpers zu höheren Werten hin beobachtet, was wiederum Sprungbildung und Bruch begünstigt.

[0012] Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, eine Glaskeramik für die Herstellung von keramischen Dentalrestaurationen aufzufinden bei der bei Verblendung mit gängigen Verblendkeramiken die geschilderten Probleme nicht auftreten.

[0013] Überraschend wurde gefunden, daß die genannten Probleme nicht auftreten, wenn bei keramischen Dentalrestaurationen als Grundmaterial eine leucithaltige Glaskeramik eingesetzt wird, die dadurch gekennzeichnet ist, daß sie als Komponenten

40 - 95	Gew.-%	SiO_2
5 - 25	Gew.-%	Al_2O_3
5 - 25	Gew.-%	K_2O

(fortgesetzt)

0 - 25	Gew.-%	Na ₂ O
0 - 20	Gew.-%	CaO
0 - 8	Gew.-%	B ₂ O ₃
0 - 0,5	Gew.-%	P ₂ O ₅
0 - 3	Gew.-%	F

enthält, daß sie als einzige Kristallphase Leucit in einem Gesamtanteil von 20 - 45 Gew.-% enthält, wobei mindestens 80% der theoretisch erzeugbaren Leucitmenge vorliegen, und daß sie einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ von $12,5 \cdot 10^{-6}$ bis $15,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aufweist.

[0014] Gegenstand der Erfindung ist somit eine keramische Dentalrestauration auf Basis einer wie vorstehend charakterisierten leucithaltigen Glaskeramik.

[0015] Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer keramischen Dentalrestauration auf Basis leucithaltiger Glaskeramik, bei dem man eine wie vorstehend charakterisierte Glaskeramik im viskosen Zustand in eine der Dentalrestauration entsprechende Form verpreßt.

[0016] Die Erfindung basiert auf der überraschenden Erkenntnis, daß es bei vollkeramischen Dentalrestaurationen zur Vermeidung von Rißbildung und Folgeschäden vorteilhaft ist, den WAK der Basiskeramik, im Gegensatz zu der bewährten Situation bei metallkeramischen Systemen, niedriger zu wählen als den der Verblendkeramik. Bei leucithaltiger Glaskeramik ist der WAK abhängig vom Gehalt an Leucit, wobei die reine Glasphase einen WAK $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ von ca. $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und der reine tetragonale Leucit einen WAK $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ von ca. $20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aufweist. Leucit, K [AlSi₂O₆], kann sich durch Kristallisation in einem Ausgangsglas bilden, wenn dieses die Komponenten SiO₂, Al₂O₃ und K₂O enthält.

[0017] Die zur Herstellung der erfindungsgemäßen keramischen Dentalrestaurationen vorgesehene Glaskeramik enthält als Komponenten

40 - 95	Gew.-%	SiO ₂
5 - 25	Gew.-%	Al ₂ O ₃
5 - 25	Gew.-%	K ₂ O
0 - 25	Gew.-%	Na ₂ O
0 - 20	Gew.-%	CaO
0 - 8	Gew.-%	B ₂ O ₃
0 - 0,5	Gew.-%	P ₂ O ₅
0 - 3	Gew.-%	F

[0018] Die Glaskeramik kann als weitere Komponenten

0 - 10	Gew.-%	La ₂ O ₃
0 - 10	Gew.-%	Sb ₂ O ₃
0 - 10	Gew.-%	Li ₂ O
0 - 20	Gew.-%	MgO
0 - 20	Gew.-%	BaO
0 - 20	Gew.-%	SrO
0 - 3,5	Gew.-%	ZnO
0 - 30	Gew.-%	TiO ₂
0 - 14	Gew.-%	ZrO ₂
0 - 30	Gew.-%	CeO ₂
0 - 30	Gew.-%	SnO ₂

enthalten.

[0019] Vorzugsweise besteht die Glaskeramik aus

50 - 80	Gew.-%	SiO ₂
12 - 25	Gew.-%	Al ₂ O ₃

(fortgesetzt)

7 - 18	Gew.-%	K ₂ O
0,5 - 25	Gew.-%	Na ₂ O
0,1 - 2,5	Gew.-%	CaO

[0020] Durch diese Zusammensetzung ist gewährleistet, daß die zu dem Dentalprodukt verarbeitete Glaskeramik als einzige Kristallphase Leucit in einem Gesamtanteil von 20 bis 45 Gew.-% enthält und daß sie somit einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ von $12,5 \cdot 10^{-6}$ bis $15,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aufweist. Hierbei liegen mindestens 80% der theoretisch erzeugbaren Leucitmenge in der Glaskeramik vor. Durch die nahezu quantitative Ausbildung der Leucitphase ist weiterhin gewährleistet, daß bei thermischen Folgebearbeitungen, wie insbesondere das Aufbringen von Verblendkeramik, keine wesentliche Änderung des Leucitgehaltes und damit kein Driften des WAK der Basisglaskeramik zu höheren WAK-Werten hin auftritt. Vorzugsweise enthält die Glaskeramik 35 bis 40 Gew.-% an Leucit, wobei sich dieses zu mindestens 90% der theoretisch erzeugbaren Menge gebildet hat; dieses Material besitzt dann einen WAK $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ von $13,0 \cdot 10^{-6}$ bis $14,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

[0021] Mit einem derartigen Material können also gezielt dentale Basisglaskeramikobjekte hergestellt werden, deren WAK unter dem der üblichen dentalen Verblendkeramiken liegt und sich auch nicht zu höheren Werten hin verändert.

[0022] Die erfindungsgemäße keramische Dentalrestauration ist demnach vorzüglich für die Verblendung mit gängigen dentalen Verblendkeramiken mit linearem Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ von $13,5 \cdot 10^{-6}$ bis $17,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ geeignet. Hierbei wird der WAK der Basisglaskeramik so gewählt, daß er um $0,5 \cdot 10^{-6}$ bis $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, vorzugsweise um etwa $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, unter dem der Verblendkeramik liegt. Besonders bevorzugt ist eine derartige keramische Dentalrestauration, bei der der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ der Basisglaskeramik $13,0 \cdot 10^{-6}$ bis $14,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ der Verblendkeramik etwa $15,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ beträgt.

[0023] Das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen keramischen Dentalrestauration auf Basis leucithaltiger Glaskeramik erfolgt in der Weise, daß man

(a) ein Ausgangsglas oder eine Ausgangsglaskeramik in Form eines Pulvers oder eines Granulats herstellt, die als Komponenten

40 - 95	Gew.-%	SiO ₂
5 - 25	Gew.-%	Al ₂ O ₃
5 - 25	Gew.-%	K ₂ O
0 - 25	Gew.-%	Na ₂ O
0 - 20	Gew.-%	CaO
0 - 8	Gew.-%	B ₂ O ₃
0 - 0,5	Gew.-%	P ₂ O ₅
0 - 3	Gew.-%	F

enthalten,

(b) aus dem Pulver oder Granulat einen Sinterkörper in Zylinder- oder Pelletform herstellt,

(c) den Sinterkörper bei einer Temperatur zwischen 850 und 1200 °C in den viskosen Zustand überführt und unter einem Druck zwischen 2 und 6 bar in eine der Dentalrestauration entsprechende Form verpreßt, wodurch sich eine Glaskeramik bildet, die als einzige Kristallphase Leucit in einem Gesamtanteil von 20 bis 45 Gew.-% enthält, wobei mindestens 80% der theoretisch erzeugbaren Leucitmenge vorliegen, und die einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ von $12,5 \cdot 10^{-6}$ bis $15,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aufweist.

[0024] Im Verfahrensschritt (a) werden die genannten Komponenten gemischt, zu einem Glas aufgeschmolzen und die Glasschmelze dann in Wasser gefrittet. Gewünschtenfalls können als weitere Komponenten

0 - 10	Gew.-%	La ₂ O ₃
0 - 10	Gew.-%	Sb ₂ O ₃
0 - 10	Gew.-%	Li ₂ O
0 - 20	Gew.-%	MgO
0 - 20	Gew.-%	BaO
0 - 20	Gew.-%	SrO

(fortgesetzt)

0 - 3,5	Gew.-%	ZnO
0 - 30	Gew.-%	TiO ₂
0 - 14	Gew.-%	ZrO ₂
0 - 30	Gew.-%	CeO ₂
0 - 30	Gew.-%	SnO ₂

zugefügt werden. Vorzugsweise besteht das Ausgangsglas aus

50 - 80	Gew.-%	SiO ₂
12 - 25	Gew.-%	Al ₂ O ₃
7 - 18	Gew.-%	K ₂ O
0,5 - 25	Gew.-%	Na ₂ O
0,1 - 2,5	Gew.-%	CaO

[0025] Das durch Fritten erhaltene Glaspulver kann weiter aufgemahlen und auf eine bestimmte Teilchengröße, zweckmäßig ist 100 µm, klassiert werden. Zur Erzielung höchster Homogenität des Glases kann der Vorgang des Aufschmelzens, Frittens, Mahlens und Klassierens mehrfach wiederholt werden. Das Ausgangsglas weist nach diesen Vorgängen normalerweise noch keine Leucitphase auf. Durch etwaige anschließende thermische Behandlungen, etwa bei der Weiterverarbeitung zu Vor- bzw. Zwischenprodukten zur eigentlichen Herstellung von Dentalprodukten, kann aber durch partielle Kristallisation eine Umwandlung in eine Ausgangsglaskeramik erfolgen. Das Ausgangsglas bzw. die Ausgangsglaskeramik kann auch als Granulat vorliegen.

[0026] In Verfahrensschritt (b) wird aus dem Pulver oder Granulat des Ausgangsglases bzw. der Ausgangsglaskeramik ein Sinterkörper in Zylinder- oder Pelletform hergestellt. Hierzu wird das Material zu entsprechenden Formkörpern unter einem Druck von 40 bis 200 bar verpreßt und bei Temperaturen zwischen 750 und 950 °C über einen Zeitraum von 1 bis 5 Minuten gesintert. Im Hinblick auf die Anwendung als Preßkeramik werden die Sinterkörper zweckmäßigerweise als Ronden mit den Abmessungen 10 bis 12 mm Durchmesser und 8 bis 12 mm Höhe dimensioniert.

[0027] Im Verfahrensschritt (c) erfolgt die Verarbeitung des Sinterkörpers zu der geformten keramischen Dentalrestauration durch Verpressen im viskosen Zustand. Hierbei erfolgt die abschließende Umwandlung in eine Glaskeramik durch Kristallisation der Leucitphase. Die Verarbeitung kann im wesentlichen nach dem Verfahren und in einem Preßofen wie in EP 0 231 773 A1 beschrieben erfolgen. Die zunächst erforderliche Formherstellung für die Dentalrestauration erfolgt in der üblichen Technik der Wachsmodellation, Einbetten des mit einem Angußkanal versehenen Wachsmodells in eine handelsübliche selbsthärtende feuerfeste Einbettmasse und Austreiben des Wachses durch Erhitzen. Die Form wird in den Preßofen eingebracht, der entsprechend dimensionierte Angußkanal mit dem Sinterkörper aus Ausgangsglas bzw. Ausgangsglaskeramik bestückt, dieser bei einer Temperatur zwischen 950 und 1200 °C in den viskosen Zustand überführt und unter einem Druck zwischen 2 und 6 bar in die Form verpreßt. Bei diesem Vorgang erfolgt die Kristallisation von mindestens 80% der theoretisch erzeugbaren Leucitmenge, die dann als einzige Kristallphase in einem Gesamtanteil von 20 bis 45 Gew.-% in der Glaskeramik vorliegt. Die Glaskeramik weist hierdurch einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ von $12,5 \cdot 10^{-6}$ bis $15,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ auf. Die erfindungsgemäße Glaskeramik läßt sich ohne weiteres bei einer Temperatur zwischen 900 und 1050 °C in den viskosen Zustand überführen und unter einem Druck zwischen 3 und 5 bar verpreßen. Der Preßvorgang ist normalerweise nach einer Zeit von 20 Minuten abgeschlossen. Nach Abkühlen, Entformen und Entfernen des Angußstücks liegt die geformte keramische Dentalrestauration vor und kann dann den gegebenenfalls erforderlichen Folge- oder Abschlußbearbeitungen unterzogen werden. Hierzu zählt insbesondere die Verblendung mit einer Dentalkeramik, die einen WAK von $13,5 \cdot 10^{-6}$ bis $17,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aufweist, wobei der WAK der Basiskeramik so gewählt wird, daß er um $0,5 \cdot 10^{-6}$ bis $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, vorzugsweise um etwa $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, unter dem der Verblendkeramik liegt.

[0028] Die erfindungsgemäße keramische Dentalrestauration erfüllt in vorzüglicher Weise alle Anforderungen, insbesondere hinsichtlich der mechanischen und optischen Eigenschaften, die an solche Produkte gestellt werden. Durch Variation der Komponenten der Glaskeramik innerhalb der angegebenen Bereiche können insbesondere die optischen Eigenschaften wie Färbung, Transluzenz und Opazität beeinflusst werden.

[0029] Auch wenn sich die erfindungsgemäße Glaskeramik in idealer Weise für die Verarbeitung als Preßkeramik eignet, so kann sie aber auch mit entsprechendem Ergebnis nach anderen Techniken zu geformten Dentalprodukten verarbeitet werden. Solche Verarbeitungstechniken sind Formgebung in Schlickertechnik und Sinterung, Formguß der Glasschmelze, Formpressen und Sinterung, Gießen oder Sintern zu einem Rohling und anschließende mechanische

Formgebung. Die Leucitkristallisation erfolgt in diesen Fällen in dem Sinter- bzw. einem Tempersschritt.

Beispiele 1 - 9

- 5 **[0030]** Die Komponenten gemäß nachfolgender **Tabelle 1** werden als Pulver homogen gemischt, bei einer Temperatur von 1550 - 1600 °C zu einem Glasfluß aufgeschmolzen und die Schmelzen in kaltem Wasser gefrittet. Die erhaltene Glaspulver werden in einer Kugelmühle aufgemahlen und auf eine Partikelgröße von 100 µm gesiebt. Die Glaspulver werden durch Verpressen bei 100 bar und Sintern bei 850 °C über einen Zeitraum von 1 min. zu Sinterkörpern der Abmessungen 11.9 mm Durchmesser und 10 mm Höhe verarbeitet. Die Sinterkörper werden dann in
- 10 einem Preßofen gemäß EP 0 231 773 A1 unter einem Preßdruck von 3 - 5 bar innerhalb von 1 min. zu Glaskeramik-Formkörpern (Probekörper) verarbeitet. **Tabelle 1** zeigt für die jeweilige Zusammensetzungen die Preßtemperatur T_P und den WAK der resultierenden Glaskeramik. Der WAK der Glaskeramiken liegt zwischen $12,5 \cdot 10^{-6}$ und $15,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1:

Nr.	Zusammensetzung [Gew.-%]									Tp [°C]	WAK α (20-500°C) 10^{-6} K^{-1}
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	B ₂ O ₃	CaO	CeO ₂	Sb ₂ O ₃	F	
1.	65,3	15,7	14,7	0,9	-	0,9	1,6	-	-	0,9	12,5
2.	65,0	15,6	14,7	0,9	0,4	0,9	1,6	-	-	0,9	14,3
3.	64,8	16,5	15,3	1,9	0,5	-	0,7	-	0,2	0,1	15,4
4.	56,5	20,0	11,2	10,5	-	1,0	0,1	0,7	-	-	15,5
5.	58,6	21,5	10,4	9,4	-	-	0,1	-	-	-	15,3
6.	58,1	22,0	9,4	10,4	-	-	0,1	-	-	-	14,0
7.	57,8	22,2	8,9	11,0	-	-	0,1	-	-	-	13,1
8.	59,6	22,2	9,5	8,6	-	-	0,1	-	-	-	13,0
9.	59,4	21,6	10,4	8,5	-	-	0,1	-	-	-	15,3

Beispiel 10

[0031] Sinterkörper mit Zusammensetzung gemäß **Beispiel 7** werden wie voran beschrieben bei unterschiedlichen Preßtemperaturen zu Dentalformkörpern (Kronen) verarbeitet. Danach werden die Kronen mit einer handelsüblichen Verblendkeramik (Ducragold®, Fa. Ducera) nach Herstellerangaben verblendet. Zum Test auf Temperaturwechselbeständigkeit werden die Kronen nach jedem Brand (insgesamt fünf Brände) aus kochendem Wasser in Wasser von

Raumtemperatur ($AT=80^{\circ}C$) abgeschreckt und auf Rißbildung untersucht. **Tabelle 2** zeigt den WAK der Dentalformkörper, der in Abhängigkeit von der Preßtemperatur zwischen $13,1 \cdot 10^{-6}$ und $13,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ liegt, nach dem Preßvorgang und die WAK-Differenz zur Verblendkeramik nach 1 - 5 Bränden, abhängig von der WAK-Veränderung (nach höheren Werten hin) der Verblendkeramik. Weiter zeigt **Tabelle 2** die Zahl der jeweiligen im Temperaturwechseltest untersuchten Kronen und die Zahl der hierbei defekten Kronen. Das Ergebnis des Temperaturwechseltest im ΔWAK -Bereich $0,5 - 2,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ ist vorzüglich.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle 2

Preßtemperatur T_p [°C]	Preßkeramik WAK $\alpha_{(20-500^\circ\text{C})}$ [10^{-6}K^{-1}] (driftstabil bei Folgebränden)	WAK-Differenz zur Verblendkeramik angegeben: Spanne zwischen 1. und 5. Brand	Getestete Kronen	davon Kronen mit Bruch (nach Anzahl der Brände)
1040	13,0	0,9 - 2,4	10	1 (nach 3. Brand)
990	13,3	0,6 - 2,1	10	0
940	13,7	0,2 - 1,7	10	8 (nach 1. Brand)
990	13,3	2,6	3	3 (nach 1. *) Brand)

*) Vergleichsversuch: Versuchscharge einer Verblendkeramik mit einem WAK $\alpha_{(20-500^\circ\text{C})}$

von 15,9.

Patentansprüche

1. Keramische Dentalrestauration auf Basis einer leucithaltigen Glaskeramik, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaskeramik als Komponenten

40 - 95	Gew.-%	SiO ₂
5 - 25	Gew.-%	Al ₂ O ₃
5 - 25	Gew.-%	K ₂ O
0 - 25	Gew.-%	Na ₂ O
0 - 20	Gew.-%	CaO
0 - 8	Gew.-%	B ₂ O ₃
0 - 0,5	Gew.-%	P ₂ O ₅
0 - 3	Gew.-%	F

enthält,

daß sie als einzige Kristallphase Leucit in einem Gesamtanteil von 20 bis 45 Gew.-% enthält, wobei mindestens 80% der theoretisch erzeugbaren Leucitmenge vorliegen, und daß sie einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ von $12,5 \cdot 10^{-6}$ bis $15,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aufweist.

2. Keramische Dentalrestauration nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaskeramik als weitere Komponenten

0 - 10	Gew.-%	La ₂ O ₃
0 - 10	Gew.-%	Sb ₂ O ₃
0 - 10	Gew.-%	Li ₂ O
0 - 20	Gew.-%	MgO
0 - 20	Gew.-%	BaO
0 - 20	Gew.-%	SrO
0 - 3,5	Gew.-%	ZnO
0 - 30	Gew.-%	TiO ₂
0 - 14	Gew.-%	ZrO ₂
0 - 30	Gew.-%	CeO ₂
0 - 30	Gew.-%	SnO ₂

enthält.

3. Keramische Dentalrestauration nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Glaskeramik aus

50 - 80	Gew.-%	SiO ₂
12 - 25	Gew.-%	Al ₂ O ₃
7 - 18	Gew.-%	K ₂ O
0,5 - 25	Gew.-%	Na ₂ O
0,1 - 2,5	Gew.-%	CaO

besteht.

4. Keramische Dentalrestauration nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie mit einer Dentalkeramik, die einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ von $13,5 \cdot 10^{-6}$ bis $17,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aufweist, verblendet ist, wobei der Wärmeausdehnungskoeffizient der Basiskeramik so gewählt ist, daß er um $0,5 \cdot 10^{-6}$ bis $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, vorzugsweise um etwa $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, unter dem der Verblendkeramik liegt.
5. Keramische Dentalrestauration nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ der Basiskeramik $13,0 \cdot 10^{-6}$ bis $14,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient

$\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ der Verblendkeramik etwa $15,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ beträgt.

6. Verfahren zur Herstellung einer keramischen Dentalrestauration auf Basis leucithaltiger Glaskeramik gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man

(a) ein Ausgangsglas oder eine Ausgangsglaskeramik in Form eines Pulvers oder eines Granulats herstellt, die als Komponenten

40 - 95	Gew.-%	SiO_2
5 - 25	Gew.-%	Al_2O_3
5 - 25	Gew.-%	K_2O
0 - 25	Gew.-%	Na_2O
0 - 20	Gew.-%	CaO
0 - 8	Gew.-%	B_2O_3
0 - 0,5	Gew.-%	P_2O_5
0 - 3	Gew.-%	F

enthalten,

(b) aus dem Pulver oder Granulat einen Sinterkörper in Zylinder- oder Pelletform herstellt,

(c) den Sinterkörper bei einer Temperatur zwischen 850 und 1200 °C in den viskosen Zustand überführt und unter einem Druck zwischen 2 und 6 bar in eine der Dentalrestauration entsprechende Form verpreßt, wodurch sich eine Glaskeramik bildet, die als einzige Kristallphase Leucit in einem Gesamtanteil von 20 - 45 Gew.-% enthält, wobei mindestens 80% der theoretisch erzeugbaren Leucitmenge vorliegen, und die einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ von $12,5 \cdot 10^{-6}$ bis $15,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aufweist.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Ausgangsglas oder eine Ausgangsglaskeramik verwendet, die als weitere Komponenten

0 - 10	Gew.-%	La_2O_3
0 - 10	Gew.-%	Sb_2O_3
0 - 10	Gew.-%	Li_2O
0 - 20	Gew.-%	MgO
0 - 20	Gew.-%	BaO
0 - 20	Gew.-%	SrO
0 - 3,5	Gew.-%	ZnO
0 - 30	Gew.-%	TiO_2
0 - 14	Gew.-%	ZrO_2
0 - 30	Gew.-%	CeO_2
0 - 30	Gew.-%	SnO_2

enthalten.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Ausgangsglas oder eine Ausgangsglaskeramik verwendet, die aus

50 - 80	Gew.-%	SiO_2
12 - 25	Gew.-%	Al_2O_3
7 - 18	Gew.-%	K_2O
0,5 - 25	Gew.-%	Na_2O
0,1 - 2,5	Gew.-%	CaO

bestehen.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den Sinterkörper bei einer Temperatur

zwischen 900 und 1050°C in den viskosen Zustand überführt und unter einem Druck zwischen 3 und 5 bar in eine der Dentalrestauration entsprechende Form verpreßt.

- 5 10. Verfahren nach den Ansprüchen 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Dentalrestauration mit einer Dentalkeramik, die einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ von $13,5 \cdot 10^{-6}$ bis $17,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aufweist, verblendet, wobei der Wärmeausdehnungskoeffizienten der Basiskeramik so gewählt wird, daß er um $0,5 \cdot 10^{-6}$ bis $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, vorzugsweise um etwa $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, unter dem der Verblendkeramik liegt.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Basiskeramik mit linearem Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ von $13,0 \cdot 10^{-6}$ bis $14,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ mit einer Verblendkeramik mit linearem Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ von etwa $15,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ verblendet.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 000 588 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
13.11.2002 Patentblatt 2002/46

(51) Int Cl.7: **A61C 13/083, A61K 6/02**

(43) Veröffentlichungstag A2:
17.05.2000 Patentblatt 2000/20

(21) Anmeldenummer: **99121654.0**

(22) Anmeldetag: **02.11.1999**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(72) Erfinder:
• **Steidl, Jürgen**
61206 Wöllstadt (DE)
• **Assmann, Steffen**
61230 Bad Nauheim (DE)

(30) Priorität: **13.11.1998 DE 19852516**

(74) Vertreter:
Stoffregen, Hans-Herbert, Dr. Dipl.-Phys.
Patentanwalt
Postfach 21 44
63411 Hanau (DE)

(71) Anmelder:
• **Degussa-Hüls Aktiengesellschaft**
60287 Frankfurt am Main (DE)
• **DUCERA Dental GmbH u.Co.KG**
61191 Rosbach v.d.H. (DE)

(54) Keramische Dentalrestauration

(57) Die Erfindung betrifft eine keramische Dentalrestauration auf Basis einer leucithaltigen Glaskeramik, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die Glaskeramik als Komponenten

40 - 95	Gew.-%	SiO ₂
5 - 25	Gew.-%	Al ₂ O ₃
5 - 25	Gcw.-%	K ₂ O
0 - 25	Gew.-%	Na ₂ O
0 - 20	Gew.-%	CaO
0 - 8	Gew.-%	B ₂ O ₃
0 - 0,5	Gew.-%	P ₂ O ₅
0 - 3	Gew.-%	F

enthält, daß sie als einzige Kristallphase Leucit in einem Gesamtanteil von 20 bis 45 Gew.-% enthält, wobei mindestens 80% der theoretisch erzeugbaren Leucitmenge vorliegen, und daß sie einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ von $12,5 \cdot 10^{-6}$ bis $15,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aufweist. Diese Glaskeramik ist insbesondere zur Verarbeitung als Preßkeramik geeignet und läßt sich vorteilhaft mit Dentalkeramik, die einen linearen Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha_{(20-500^{\circ}\text{C})}$ von $13,5 \cdot 10^{-6}$ bis $17,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aufweist, verblenden.

EP 1 000 588 A3



**Europäisches
Patentamt**

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 12 1654

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	EP 0 795 311 A (JENERIC PENTRON INC) 17. September 1997 (1997-09-17) * Seite 2, Zeile 3-11,51-54 * * Seite 3, Zeile 53-57 * * Seite 4, Zeile 1-11,23-26,30-35 * * Ansprüche 1,6,11 * ---	1-4,6-10	A61C13/083 A61K6/02
X	US 4 798 536 A (KATZ SIGMUND) 17. Januar 1989 (1989-01-17)	1-4,6-10	
Y	* Spalte 1, Zeile 54-60 * * Spalte 2, Zeile 64,65 * * Spalte 3; Tabellen * * Spalte 5, Zeile 40 * * Spalte 7, Zeile 1-5 * * Ansprüche; Beispiele 1,2; Tabelle II * ---	1-4,6-10	
Y	US 5 705 273 A (DENRY ISABELLE L ET AL) 6. Januar 1998 (1998-01-06) * Spalte 1, Zeile 53-62,66,67 * * Spalte 2, Zeile 1,18-31 * * Spalte 3, Zeile 58-62 * * Spalte 4, Zeile 42-49 * * Spalte 5, Zeile 7-16,46-51 * * Spalte 8, Zeile 15-18 * * Beispiele I,,XI * ---	1-4,6-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) A61K
A	EP 0 759 289 A (AMERICAN THERMOCRAFT CORP) 26. Februar 1997 (1997-02-26) * Seite 2, Zeile 12-20; Tabelle *	1	
A	US 4 604 366 A (FONVIELLE FRANK P ET AL) 5. August 1986 (1986-08-05) * Spalte 1, Zeile 5-31 * * Spalte 2, Zeile 5-13,64-68 * * Spalte 3, Zeile 15-18,40; Tabellen 1,2 * ---	1,2	
		-/--	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche		Prüfer
DEN HAAG	19. September 2002		Böhm, I
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 99 12 1654

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	WO 95 11866 A (MINNESOTA MINING & MFG) 4. Mai 1995 (1995-05-04) * Seite 5, Zeile 9-24 * * Seite 6, Zeile 11-18 * * Seite 7, Zeile 1-4 * * Seite 9, Zeile 26-31 * * Seite 17, Zeile 15-29 * * Ansprüche 1,21,25 * -----	1,2,7-9	
A	EP 0 544 145 A (DEGUSSA ;DUCERA DENTAL GMBH (DE); DUCERA DENTAL GMBH (DE)) 2. Juni 1993 (1993-06-02) * Seite 2, Zeile 1-3,41-45 * * Ansprüche; Tabelle * -----	1,2,6,7	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 19. September 2002	Prüfer Böhm, I
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPF FORM 1503 03 82 (104003)

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 99 12 1654

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

19-09-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0795311 A	17-09-1997	US 5653791 A	05-08-1997
		AT 197390 T	11-11-2000
		AU 1621397 A	22-01-1998
		CA 2199569 A1	12-09-1997
		DE 69703458 D1	14-12-2000
		DE 69703458 T2	13-06-2001
		EP 0795311 A2	17-09-1997
		JP 10036137 A	10-02-1998
		US 5944884 A	31-08-1999
US 4798536 A	17-01-1989	AT 75137 T	15-05-1992
		CA 1272222 A1	31-07-1990
		DE 3778513 D1	27-05-1992
		EP 0272745 A2	29-06-1988
		JP 1882859 C	10-11-1994
		JP 6000662 B	05-01-1994
		JP 63265856 A	02-11-1988
		JP 63287709 A	24-11-1988
US 5705273 A	06-01-1998	KEINE	
EP 0759289 A	26-02-1997	US 5614330 A	25-03-1997
		CA 2183127 A1	19-02-1997
		EP 0759289 A2	26-02-1997
		JP 9110624 A	28-04-1997
US 4604366 A	05-08-1986	AU 3985785 A	26-09-1985
		BR 8501229 A	12-11-1985
		CA 1227224 A1	22-09-1987
		EP 0155564 A2	25-09-1985
		JP 61006148 A	11-01-1986
		ZA 8502085 A	27-11-1985
WO 9511866 A	04-05-1995	WO 9511866 A1	04-05-1995
		US 5622551 A	22-04-1997
EP 0544145 A	02-06-1993	DE 4138875 C1	17-06-1993
		AT 126428 T	15-09-1995
		BR 9204540 A	15-06-1993
		CA 2083023 A1	28-05-1993
		DE 59203294 D1	21-09-1995
		DK 544145 T3	25-09-1995
		EP 0544145 A1	02-06-1993
		ES 2076651 T3	01-11-1995
		GR 3017958 T3	29-02-1996
		JP 5194134 A	03-08-1993

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr. 12/82

THIS PAGE BLANK (USP10)